

## 明細書

### 圧電磁器及び積層型圧電体素子

#### <技術分野>

本発明は、圧電磁器に関するものであり、より詳細には、積層型圧電アクチュエータ、圧電トランス、インクジェット用プリンターヘッド等に適する圧電磁器に関するものである。

#### <背景技術>

内部電極を有する同時焼成型の積層型圧電素子は公知であり、積層型の圧電アクチュエータ、圧電トランス、インクジェット用プリンターヘッド等に応用されている。同時焼成型の積層型圧電素子は、セラミックグリーンシート（圧電体層となる）と導体パターン（内部電極層となる）を交互に積層した積層体を同時焼成し、これに外部電極を形成することによって作製され、圧電体が有する逆圧電効果を利用して所定の変位を発現させるものである。

このような積層型圧電素子の圧電体層を構成する圧電磁器としては、 $ABO_3$ 型組成を有するペロブスカイト型複合酸化物が広く使用されており、例えば特開2002-293625号（先行技術(a)）には、Aサイト元素としてPbを有し、且つBサイト元素としてZrおよびTiを有するペロブスカイト型複合酸化物において、Aサイト元素（Pb）の一部をCa、Sr及びBa等で置換するとともに、Bサイト元素（Zr、Ti）の一部を、Dy等の希土類元素やWで置換し、さらにA/Bサイト比を0.955～0.99としたペロブスカイト型複合酸化物からなる圧電磁器が開示されており、圧電歪定数やキュリー温度の向上が図られている。また、特開2002-299710号（先行技術(b)）には、Bサイト元素（Zr、Ti）の一部を、W、ZnおよびNbにより置換したペロブスカイト型複合酸化物からなる圧電磁器が開示されており、ZnやNb等による置換により低温焼成化が図られ、Ag比率が90質量%以上を有する内部電極との同時焼成が可能になるとされている。

上述した先行技術(a), (b)に開示されている圧電磁器は、まず、PbO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>等の原料粉末を所定量秤量してボールミル等で湿式混合し、次いで、この混合物を乾燥した後、所定の温度条件にて仮焼を行い、当該仮焼物を再びボールミル等を用いて所望の粒度分布になるように粉碎し、次に、仮焼物粉末に、有機バインダや有機溶剤などを加えて調製されたスラリーを用いて所望の成形体を形成し、この成形体を焼成することにより作製されている。

しかしながら、先行技術(a)に記載された圧電磁器では、圧電特性を高めるために焼成温度を1150℃と極めて高く設定する必要があり、例えば、1000℃以下での低温焼成が困難であるという問題があった。即ち、1000℃以下の低温焼成を行うと、キュリー温度や圧電歪定数が低くなり、所望の圧電変位特性が得られなくなってしまう。また、焼成温度が高いことは、圧電磁器と組み合わせる内部電極層との同時焼成が困難となり、低コスト化の点でも不利となる。

また、先行技術(b)の圧電磁器では、ZnやNbなどの副成分が添加されているため、Agを90質量%以上含む内部電極層との同時焼成が可能となっているものの、ZnやNbなどの添加量の増加とともにキュリー温度が低下するため、こうして得られた積層型圧電素子は高温耐久信頼性が低いという問題があった。

このように、従来の圧電磁器には、高い圧電特性と低温焼成という課題を同時に満足したものは無い。

### <発明の開示>

従って、本発明の目的は、低温焼成が可能で、キュリー温度および実効的な圧電歪定数が高く、高温耐久信頼性に優れた圧電磁器を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記のような特性を有する圧電磁器の製法及び該圧電磁器を用いた積層型圧電素子を提供することにある。

本発明によれば、AサイトにPbを含み、且つBサイトにZrおよびTiを含むABO<sub>3</sub>型組成を有するペロブスカイト型複合酸化物からなる圧電磁器において、

該磁器中に存在している前記ペロブスカイト型複合酸化物のBサイト構成元素種の合計量を1モルとしたとき、該Bサイト構成元素種の平均価数が4.002

～4. 009の範囲にあることを特徴とする圧電磁器が提供される。

尚、本発明において、Bサイト構成元素種の平均価数は、以下のようにして求められる。（この価数は、周期表における元素の一般的な電子の過不足から生じるイオン化の価数を意味する。）例えば、Bサイト構成元素種のトータル量1モル当り、Zr（価数：+4）を0.4モル、Ti（価数：+4）を0.4モル、W（価数：+6）を0.1モル、およびYb（価数：+3）を0.1モル含有している場合、平均価数は、 $4 \times 0.4 + 4 \times 0.4 + 6 \times 0.1 + 3 \times 0.1 = 4.1$ となる。

かかる圧電磁器においては、前記ペロブスカイト型複合酸化物の構成元素種を、下記式：

$$[Pb_{y-a}M^1_a] \cdot [M^2_bM^3_c(Zr_{1-x}Ti_x)_{1-b-c}] \cdot O_{3+\alpha}$$

式中、 $M^1$ は、Ca、Sr、Ba、Nd及びLiからなる群より選択された少なくとも1種のAサイト構成元素種であり、

$M^2$ は、Y、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選択された少なくとも1種のBサイト構成元素種であり、

$M^3$ は、W、NbおよびSbからなる群より選択された少なくとも1種のBサイト構成元素種であり、

a、b、c、x、y及び $\alpha$ は、下記条件：

$$0.98 \leq y \leq 1.01$$

$$0.01 \leq a \leq 0.1$$

$$0.005 \leq b \leq 0.025$$

$$0.005 \leq c \leq 0.015$$

$$0.45 \leq x \leq 0.55$$

$$-0.03 \leq \alpha \leq 0.02$$

で表されるモル比を満足するように含有していることが好ましい。

また、かかる圧電磁器の平均結晶粒径が1～6  $\mu m$ の範囲にあることが好ましい。

このような本発明の圧電磁器では、ペロブスカイト型複合酸化物を構成するBサイト構成元素種の平均価数が特定の範囲に設定されているため、キュリー温度

および実効的な圧電歪定数が高く、高温耐久信頼性にも優れており、しかも、かかる圧電磁器は、低温（ $950 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ）での焼成により得ることができる。

本発明によれば、また、

ペロブスカイト型複合酸化物のAサイト用原料化合物とBサイト用原料化合物とからなり、Aサイト用原料化合物として、少なくともPb酸化物を含み、Bサイト用原料化合物として、少なくともZr酸化物とTi酸化物とを含み、且つBサイト構成元素種の合計量を1モルとして計算したときの該Bサイト元素種の平均価数が $4.002 \sim 4.009$ となる割合でBサイト用原料化合物を含むペロブスカイト型複合酸化物用原料粉末を調製する工程；

前記混合粉末を $900^{\circ}\text{C}$ 以下で仮焼する工程；

前記仮焼工程で得られた仮焼物に、有機バインダーを加えて成形用スラリーを調製し、該スラリーを用いて所定形状の成形体を作製する工程；

及び

前記成形体を焼成する工程；

からなることを特徴とする圧電磁器の製法が提供される。

このような圧電磁器の製法においては、

（1）前記ペロブスカイト型複合酸化物用原料粉末は、平均粒径 $D_{50}$ が $0.8 \mu\text{m}$ 以下の微粉に調整されていること、

（2）前記仮焼物の平均粒径 $D_{50}$ が $0.8 \mu\text{m}$ 以下であること、

（3）前記Pb酸化物として、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ を用いること、

（4）前記焼成を $950 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ で行うこと、  
が好ましい。

本発明の製法においては、Bサイト構成元素種の平均価数が所定の範囲内となるように原料粉末（Aサイト構成元素種を含む化合物粉末とBサイト構成元素種を含む化合物粉末との混合粉末）が調製されているため、 $900^{\circ}\text{C}$ 以下の低温で仮焼した後に焼成を行うことにより、高い圧電特性を有する圧電磁器を得ることができ、しかも、焼成を低温（ $950 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ）で行った場合にも、圧電特性の低下を生じることがない。

本発明によれば、さらに、圧電体層と内部電極層とが交互に積層された積層型

圧電素子において、該圧電体層が前記圧電磁器により構成されていることを特徴とする積層型圧電素子が提供される。

即ち、かかる積層型圧電素子では、前述した圧電磁器により圧電体層が形成されているため、圧電特性が優れ、特に圧電体層と A g 比率の高い内部電極層とを同時焼成することにより製造できるため、コストの低減の点でも極めて有利である。

また、上記積層型圧電素子においては、圧電体層は、分極処理に付されるが、この分極処理に先立って無負荷状態で電界処理されていることが好ましく、このような電界処理により、圧電体層と内部電極層との界面に部分的に隙間が形成され、このような隙間の形成により、内部電極層に接する圧電体層の変位量を増大させることができ、この結果、積層型圧電素子の変位量を著しく高めることができる。

#### <図面の説明>

図 1 は、本発明の積層型圧電素子の一実施例の概略断面図である。

図 2 は、図 1 の積層型圧電素子の要部拡大図である。

図 3 は、図 1 の積層型圧電素子を用いた噴射装置の説明図である。

図 4 は、本発明の積層型圧電素子の他の実施例の概略断面図である。

#### <発明を実施するための最良の形態>

##### (圧電磁器)

本発明の圧電磁器は、 $ABO_3$  型組成を有するペロブスカイト型複合酸化物からなるものであり、特に A サイト構成元素種として Pb を含み、且つ B サイト構成元素種として Zr および Ti を含むペロブスカイト型複合酸化物からなるものである。即ち、かかる圧電磁器では、下記式 (1) :



式中、 $Q_A$  は、Pb 以外の A サイト構成元素種であり、

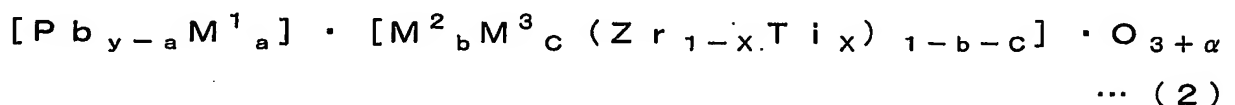
$Q_B$  は、Zr 及び Ti 以外の B サイト構成元素種であり、

$Q_A$  及び  $Q_B$  は、それぞれ、存在しなくともよい、

で表されるペロブスカイト型複合酸化物結晶が主結晶として析出している。本発明の圧電磁器は、このようなペロブスカイト型複合酸化物のＢサイト構成元素種を、その平均価数が４．００２～４．００９、好ましくは４．００３～４．００７の範囲となるような量で含有しており、これにより、キュリー温度および実効的な圧電歪定数が高く、しかも高温耐久信頼性に優れた特性を示す。例えば、Ｂサイト構成元素種の平均価数が上記範囲外である場合には、特に後述する低温焼成により圧電磁器を製造したとき、実効的な圧電歪定数が低下し、さらにキュリー温度も低下してしまう。本発明において、Ｂサイト構成元素種の平均価数を上記範囲に設定することにより上記のように優れた特性が発現する理由は、明確に解明されたわけではないが、おそらく、低温焼成を行った場合にも、これらの元素種がＢサイトの形成に寄与し、前記式で表される理想的なペロブスカイト型複合酸化物が生成するためではないかと推定している。

また、キュリー温度や実効的な圧電歪定数が高い圧電磁器が得られるという観点から、Ａサイト構成元素種の平均価数は、１．９９～２．０１の範囲にあることが好ましい。

また、本発明の圧電磁器は、Ｂサイト構成元素種の平均価数が上記範囲内にあることを条件として、前記ペロブスカイト型複合酸化物の構成元素種を、下記式（２）；



式中、 $M^1$ は、Ca、Sr、Ba、Nd及びLiからなる群より選択された少なくとも１種のＡサイト構成元素種であり、

$M^2$ は、Y、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選択された少なくとも１種のＢサイト構成元素種であり、

$M^3$ は、W、NbおよびSbからなる群より選択された少なくとも１種のＢサイト構成元素種であり、

a、b、c、x、y及び $\alpha$ は、下記条件：

$$0.98 \leq y \leq 1.01、特に、0.992 \leq y \leq 1.007、$$

$$0.01 \leq a \leq 0.1、特に、0.03 \leq a \leq 0.08、$$

$0.005 \leq b \leq 0.025$ 、特に、 $0.008 \leq b \leq 0.02$ 、  
 $0.005 \leq c \leq 0.015$ 、特に、 $0.006 \leq c \leq 0.009$ 、  
 $0.45 \leq x \leq 0.55$ 、特に、 $0.47 \leq x \leq 0.53$ 、  
 $-0.03 \leq \alpha \leq 0.02$ 、特に、 $-0.02 \sim 0.01$ 、最も好ましくは、 $-0.01 \sim 0.005$ 、

で表されるモル比を満足するように含有していることが好適である。

即ち、ペロブスカイト型複合酸化物のAサイトのPbの一部が元素M<sup>1</sup>で置換され、およびBサイトのZr、Tiの一部が、元素M<sup>2</sup>、M<sup>3</sup>で置換することにより、キュリー温度および実効的圧電歪定数をさらに高めることができ、高温耐久信頼性をさらに向上できる。特に、圧電磁器の平均価数の調整およびキュリー温度並びに実効的な圧電歪定数を高めるという点で、元素M<sup>1</sup>（Aサイト構成元素）としては、Ca、Sr及びBaの少なくとも1種であることが好ましく、さらに好ましくは、SrとBaとの両方を元素M<sup>1</sup>として含有しているのがよい。この場合、SrとBaとの元素比率は、Sr : Ba = (1.5 ~ 2.5) : (2.5 ~ 3.5) の範囲が最適である。また、元素M<sup>2</sup>（一方のBサイト構成元素）は、Ybが特に好ましく、元素M<sup>3</sup>（他方のBサイト構成元素）は、Wが特に好ましい。

また、上述した各元素の量を示すパラメータa、b、c、x、y及びαは、圧電磁器の平均価数の調整、キュリー温度及び実効的な圧電歪定数を高め、かつ高温耐久性を向上するという点で、上記範囲内の数であることが最適である。

また、本発明のAサイト元素種とBサイト元素種との元素比A/Bを示すパラメータyの値が前記範囲内にあることは、キュリー温度および実効的な圧電歪定数を高めると共に、10<sup>9</sup>サイクルまでの高温耐久試験における出力の低下率を10%以下に抑制し、且つ低温焼成を実現化できるという点で極めて有効である。例えば、yの値（A/B）が上記範囲よりも小さいと、後述する低温焼成での緻密化が困難となり、上記範囲よりも大きいとデラミネーションが発生しやすくなる。

さらに本発明の圧電磁器においては、上記の圧電特性を高めるとともに、機械的強度を向上させるという点で、1 ~ 6 μm、特に1.5 ~ 2.5 μmの平均結

晶粒径を有していることが望ましい。

また、前記式（２）に示されているように、酸素過剰量を示すパラメータ  $\alpha$  の値を、前記範囲内とすることにより、圧電磁器の圧電特性および機械的強度をさらに高く安定化できるという利点がある。

本発明の圧電磁器は、上記したように、ペロブスカイト型複合酸化物を主結晶相とするもので、異相は殆ど存在しないことが望ましく、また、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Si}$  等が不可避不純物として混入する場合もあるが、特性上問題ない。

#### （圧電磁器の製造）

上述した圧電磁器は、所定の組成の原料粉末を調製し、これを仮焼し、次いで成形及び焼成を行うことにより製造することができる。

原料粉末は、Ａサイト用原料化合物の粉末とＢサイト用原料化合物の粉末とを、混合したものであるが、Ａサイト用原料化合物としては、 $\text{Pb}$  酸化物及び必要により前述した元素  $\text{M}^1$  の酸化物もしくは炭酸塩が使用され、Ｂサイト用原料化合物としては、 $\text{Zr}$  酸化物（ $\text{ZrO}_2$ ）、 $\text{Ti}$  酸化物（ $\text{TiO}_2$ ）、及び必要により前述した元素  $\text{M}^2$ 、 $\text{M}^3$  の酸化物或いは炭酸塩などが使用される。Ａサイト用原料化合物としての  $\text{Pb}$  酸化物には、各種のものがあるが、特に微粉化が容易であり、しかも後述する各種溶媒に対して安定であり組成変動を生ぜず、組成調整が容易であるという点で、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$  を用いることが望ましい。これらの原料化合物は、既に述べたように、Ｂサイト構成元素種の平均価数が前述した範囲となり、さらに必要により、前述した式（２）の組成比を満足するように混合される。

また、上記の原料粉末は、 $1000^\circ\text{C}$  以下での低温での焼成を有効に行うために、平均粒径  $D_{50}$  が  $0.8\ \mu\text{m}$  以下の微粉に調整されていることが好ましい。このような微粉化は、例えば、振動ミル、アトライタ、ボールミルなどを用いて行うことができるが、特に  $5\text{mm}$  以下の径の球状ボールを用いてのボールミルによる湿式粉碎によって微粉化を行うことが好ましい。ボールの材質としては、不純物の混入を抑制でき、しかもボールに由来して不純物が混入した場合にも圧電特性の低下を抑えることができるという理由から、ジルコニアが好ましい。



上記のように微粉化された原料粉末は、必要により乾燥或いは脱水等を行った後、 $900^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $730\sim 760^{\circ}\text{C}$ の低温領域で仮焼される。得られた仮焼物は、適度な粉碎処理により、平均粒径 $D_{50}$ が $0.8\mu\text{m}$ 以下となり、特に積算粒径 $D_{90}$ が $0.9\mu\text{m}$ 以下となるような均一な粒度分布を有するように粒度調整されていることが望ましい。また、かかる粉碎処理により、そのBET比表面積は $7\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上となっていることが好適である。即ち、前述した原料粉末の微粉化により、仮焼物の粉碎を軽めにして（凝集物が解れる程度の粉碎）上記のような粒度調整を行うことができ、これにより、高い反応性を維持することができ、 $1000^{\circ}\text{C}$ 以下での低温での焼成により、前述した特性を有する圧電磁器を得ることができる。例えば、仮焼後に、一般に行われている強力な粉碎を行うと、焼成前の粉末に過度の衝撃や熱が加わるため、 $1000^{\circ}\text{C}$ 以下での焼成によっては前述した特性を有する圧電磁器を得ることが困難となってしまう。

次いで、上記のようにして粒度調整された仮焼物の粉末を用いて所定形状に成形する。成形は、それ自体公知の手段により行うことができ、例えば、この仮焼粉末を、アクリル系樹脂等の有機バインダと混合し、さらに必要により水やアルコール等の溶媒及び可塑剤等を混合して成形用スラリーを調製し、このスラリーを用いて、ドクターブレード法、押出し成形法等の成形手段によって所定形状の成形体を得ることができる。

上記の成形体を、脱バインダ後、焼成することにより、前述した特性を有する圧電磁器を得ることができる。脱バインダは、 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 程度の温度に $5\sim 40$ 時間程度加熱すればよい。また、本発明では、この焼成を $1000^{\circ}\text{C}$ 以下、特に $950\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の低温領域で $2\sim 5$ 時間程度行えばよく、このような低温焼成で緻密でしかも前述した優れた特性を有する圧電磁器を得ることができる。

#### （積層型圧電素子）

上述した圧電磁器は、特に積層型圧電素子の構成要素として極めて有用である。図1には、このような積層型圧電素子の一実施例の概略構造が示され、図2には、その要部拡大図が示されている。

図 1 及び図 2 において、この積層型圧電素子は、複数の圧電体層 1 と内部電極層 3 とが交互に積層された積層体（素子本体）5 を有しており、この素子本体 5 の異なる側面に、それぞれ外部電極板 7, 7 が接続されており、各外部電極板 7 には、リード線 9 が接続されている。（即ち、外部電極板 7, 7 の一方は正極板となり、他方が負極板となる。）

また、図 2 から理解されるように、隣り合う内部電極層 3 は、異なる外部電極板 7 に接続されており、外部電極板 7, 7 に所定の電圧を印加したとき、隣り合う圧電体層 1, 1 には、互いに逆向きの電界が加わるように構成されている。

このような積層型圧電素子において、圧電体層 1 は、前述した本発明の圧電体磁器より構成されており、一般に、その厚みは 0.05 ~ 0.25 mm の範囲にある。また、このような圧電体層 1 においては、磁器の平均結晶粒径は、先に述べたように、通常、1 ~ 6  $\mu$ m の範囲にあるが、圧電特性を高めるという理由から、その平均結晶粒径は 1.5  $\mu$ m 以上、特に 2  $\mu$ m 以上が好ましく、機械的強度を高めるという理由から、4  $\mu$ m 以下、特に 3  $\mu$ m 以下であることが好ましい。尚、磁器の平均結晶粒径は、先に述べた原料粉末や仮焼物の平均粒径によりコントロールすることができる。

内部電極層 3 の厚みは 0.003 ~ 0.01 mm が好ましく、また、圧電体層 1 や内部電極層 3 の数は、所望の特性を得るために、それぞれ 100 ~ 400 層が好ましい。また、かかる積層型圧電素子（素子本体 5）の形状は、四角柱、六角柱、円柱等、どのような柱体であっても構わないが、切断の容易性から四角柱状が望ましい。

このような積層型圧電素子において、内部電極層 3 は、種々の金属で形成されていてよく、例えば Ag、Pd、Pt 等の貴金属や、Cu や Ni 等の卑金属で形成されていてもよいが、特に高電気伝導性を確保し且つ安価であるという点で、全金属に対する Ag の含有量が 85 質量% 以上、特に 90 質量% 以上、最も好適には 95 質量% 以上であることがよい。内部電極層 3 の Ag 含量が多い場合、焼成温度は低くなるが、前述した圧電磁器は、950 ~ 1000 °C での低温領域での焼成により形成することができるため、圧電体層 1 と内部電極層 3 とを同時焼成することができ、これは本発明の大きな利点である。

また、上記のように内部電極層 3 の A g 含量が多いと、焼成時に A g のイオンマイグレーションを生じ易いが、このようなイオンマイグレーションは、内部電極層 3 中に P t を 0.1 質量%以上含有させることにより抑制することができる。また、A g と P d とを併用することによりイオンマイグレーションを抑制することもでき、この場合、P d 含量は、5 ~ 20 質量%程度とするのがよい。

尚、このような積層型圧電素子は、前述した圧電磁器の製法に準拠して製造することができる。

即ち、先に述べた方法により、原料粉末の仮焼物粉末を用いて成形用スラリーを調製し、このスラリーを用い、圧電体層 1 用のグリーンシートを作製する。

このグリーンシートの片面に、A g や P d 或いは P t などの前述した導体成分を有機バインダや溶媒と混合して調製された導体ペーストをスクリーン印刷法により印刷し、内部電極層 3 に対応する導体パターンを形成する。この導体パターンを乾燥させた後、このような導体パターンが形成された複数のグリーンシートを所定の枚数だけ積層し、この積層体の最上層及び最下層に、導電性ペーストが塗布されていないグリーンシートを積層し、素子本体 5 に対応する柱状積層体を作製する。

次に、この柱状積層体を加圧下に 50 ~ 200 °C で加熱して一体化し、所定の大きさに切断された後、前述した圧電磁器の製法で説明したように、脱バインダに引き続いて低温 (950 ~ 1000 °C) で焼成することにより、素子本体 5 となる積層焼結体を得る。

上記で得られた素子本体 (積層焼結体) 5 の側面には、内部電極層 2 の端部が露出している。このため、この素子本体 5 の所定の 2 つの側面において、内部電極層 2 の端部を一層おきに研削して溝を形成する。一方の側面に形成されている溝と他方の側面に形成されている溝とは、互い違いとなっている。また、これらの溝は、通常、その深さが 50 ~ 150  $\mu$ m 程度であり、その幅 (積層方向の長さ) は、50 ~ 100  $\mu$ m 程度である。

このようにして形成された溝に、必要により、例えばシリコンゴム等の絶縁体を充填し、このような溝が形成されている各側面に、外部電極板 7 を接着剤等により貼り付ける。これにより、一方の外部電極板 7 と他方の外部電極板 7 とは、

異なる内部電極層 3 の端部に、それぞれ互い違いに接続された構造となる。

この後、外部電極板 7、7 のそれぞれにリード線 9 を接続し、図 1 及び図 2 に示す構造の積層型圧電素子を得られる。この積層型圧電素子は、その外周面に、ディッピング等の方法によりシリコンゴムを被覆した後、 $3\text{ kV/mm}$  の分極電界を印加して分極処理することで、最終的に圧電アクチュエータとして使用に供される。

上記のような積層型圧電素子は、圧電体層と高い  $A_g$  比率を有する内部電極層との同時焼成により製造でき、しかも、圧電体層を構成する圧電磁器の特性にしたいがい、キュリー温度および実効的な圧電歪定数が高く、高温耐久信頼性に優れている。このような積層型圧電素子は、各種燃料やガスなどの媒体用の噴射装置として有用である。このような噴射装置は、例えば噴射孔を有する収納容器内に、上述した構造の積層型圧電素子を収容してなるものであり、該積層型圧電素子の駆動により前記噴射孔から液体を噴出させるバルブを備えている。

上記の噴射装置の構造の一例を図 3 に示した。図 3 において、収納容器 31 のシリンダ 39 の内部には、前述した構造の積層型圧電素子（圧電アクチュエータ）43 が収容されている。

収納容器 31 の一端には噴射孔 33 が設けられ、また収納容器 31 内には、噴射孔 33 を開閉することができるニードルバルブ 35 が収容されている。

噴射孔 33 には、ニードルバルブ 35 により遮断可能に、燃料通路 37 が連通しており、この燃料通路 37 は外部の燃料供給源に連結され、燃料通路 37 には常時、一定の高圧で燃料が供給されている。即ち、ニードルバルブ 35 が噴射孔 33 を開放すると、燃料通路 37 に供給されていた燃料が一定の高圧で内燃機関の燃料室（図示せず）内に噴出されるように形成されている。

また、ニードルバルブ 35 の上端部は直径が大きくなっており、シリンダ 39 内で摺動可能なピストン 41 に連なっており、ピストン 41 は、皿バネ 45 によって上方に賦勢されているとともに、シリンダ 39 内に収容されている圧電アクチュエータ 43 に連結されている。

このような噴射装置では、電圧印加により圧電アクチュエータ 43 が伸長すると、ピストン 41 が押圧され、ニードルバルブ 35 が噴射孔 33 を閉塞し、燃料

の供給が停止される。また、電圧の印加が停止されると圧電アクチュエータ 4 3 が収縮し、皿バネ 4 5 がピストン 4 1 を押し返し、噴射孔 3 3 が燃料通路 3 7 と連通して燃料の噴射が行われるようになっている。

このような噴射装置は、この装置の心臓部であるアクチュエータとして上記の高性能で低コストの積層型圧電素子を採用している。従って、本発明では、噴射装置の高性能化や低コスト化を図ることができる。

また、本発明の積層型圧電素子においては、種々の設計変更が可能であり、例えば圧電体層 1 と内部電極層 3 との界面に、部分的に隙間を形成することができ、これにより、積層型圧電素子の変位量を著しく高めることができる。

このような隙間が形成されている積層型圧電体素子の構造を図 4 に示した。図 4 に示されているように、この積層型圧電体素子は、前述した図 1 に示した積層型圧電素子と基本的な構造は同じであるが、圧電体層 1 と内部電極層 3 との界面に、部分的に隙間 1 1 が形成されている。

即ち、積層型圧電素子は、使用に先立って、外部電極板 7, 7 に電圧を印加し、圧電体層 1 に分極電界 ( $3 \text{ kV/mm}$ ) を印加して分極処理が行われる。このような分極処理は、通常、荷重をかけて素子本体 5 を圧縮する方向に拘束しながら行われる。従って、圧電体層 1 は、内部電極層 3 にクランプされた状態に保持され、両層間の接合強度が高められてしまう。特に、同時焼成により製造された積層型圧電素子では、圧電素子層 1 と内部電極層 3 とがぴったりと密着しているため、圧電体層 1 と内部電極層 3 との接合強度が著しく高いものになってしまう。しかるに、圧電体層 1 と内部電極層 3 との接合強度が高くなると、内部電極層 3 に接する圧電体層 1 の面方向の変位が抑制されてしまい、この結果、圧電体層 1 の厚み方向（素子本体 5 の高さ方向）の変位も抑制され、この積層型圧電素子自体の変位量も低下してしまうこととなる。しかるに、図 4 の態様では、隙間 1 1 の形成により、内部電極層 3 による圧電体層 1 のクランプが緩和され、両層の接合強度の増大を抑制することができ、この結果、積層型圧電素子の変位量を大きくすることができる。

尚、上記のような隙間 1 1 は、例えば、前述した分極処理に先立って、無加圧

状態で、適度な電界処理を施すことにより形成することができる。即ち、この電界処理は、外部電極板 7, 7 に適度な電界を印加することにより圧電体層 1 に適度な振動を与え、これにより、内部電極層 3 の表面の一部を圧電体層 1 の表面から引き離し、同時に内部電極層 3 の表面の一部を圧電体層 1 の表面の凹部に食い込ませるものであり、これにより、適度な大きさの隙間 11 が部分的に形成され、適度な接合強度の低下がもたらされる。このような電界処理は、直流電圧、交流電圧、パルス電圧の何れを外部電極板 7, 7 に印加することにより行ってもよいが、大きな層間剥離を防止し且つ適度な接合強度の低下をもたらずという点では、直流電圧が好ましい。また、印加電圧は、一般に、適度な接合強度の低下をもたらす且つ圧電体層 1 の静電容量を高く維持するという点で、200V 以下、好ましくは 150V 以下がよく、適度な接合強度を確保するという点で 50V 以上が好ましい。また電界処理時間は、印加する電圧によっても異なるが、通常は、30 秒以上、特に 10 乃至 180 秒程度が好適である。さらに、交流電圧の印加により電界処理を行う場合には、その周波数は 1 kHz 以下であることが好ましい。さらには、電界処理を効果的に行うためには、相対湿度 (RH) が 40% 以上の雰囲気中で処理を行うことが好適である。

また、上記のような電界処理による接合強度の低下を有効に行うためには、内部電極層 3 の厚みは 10  $\mu\text{m}$  以下に設定することが好ましい。

また、内部電極層 3 の形成のための導体ペーストとして、圧電体層 1 の形成のためのグリーンシートに対して混和性を示さないものを使用することが、接合強度を低く抑える上で好ましい。具体的には、導体ペーストの使用に用いる溶媒やバインダとして、グリーンシートの形成に用いる溶媒やバインダとは異なるものを使用すればよい。これらの親和性が乏しいほど、焼成時に圧電体層 1 を構成する成分の内部電極層 3 内への混入が抑制され、内部電極層 3 にスポット状の空洞部 13 が形成され易く、この結果、圧電体層 1 と内部電極層 3 との接合強度を低く抑えることができ、積層型圧電体素子の変位量を大きくすることができる。

本発明において、上記のようにして圧電体層 1 と内部電極層 3 との間に部分的に形成される隙間 11 は、その厚み方向の幅  $t$  が 1  $\mu\text{m}$  以下であり、特に厚み  $t$  の小さな隙間 11 は、両層の界面を顕微鏡観察することにより確認することがで

きる。

このような積層型圧電体素子においては、変位量を大きくするという点で、積層数（圧電体層１と内部電極層３との合計数）が１００層以上とすることが好ましく、また、軽量化という点で圧電体層１の厚みが３００μm以下、特に１００μm以下であることが好ましい。

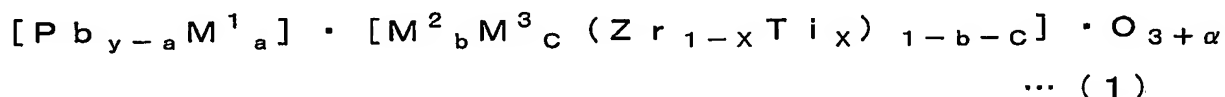
かかる積層型圧電体素子は、積層型圧電アクチュエータのほか、積層型圧電トランスや積層型コンデンサ等の用途にも有用である。

### <実施例>

本発明を次の実験例で説明する。

#### （実験例１）

高純度の $Pb_3O_4$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $WO_3$ 、および $Yb_2O_3$ の各粉末を所定量秤量し、直径５mmのジルコニア製ボールを有するボールミルで２０時間湿式混合して、圧電磁器用の原料粉末を調製した。尚、この原料粉末においては、下記式（１）：



におけるＡサイトの $M^1$ 元素用として、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ を３：２のモル比で使用し、 $a = 0.05$ とした。Ｂサイトの $M^2$ 元素及び $M^3$ 元素用には、それぞれ、 $WO_3$ および $Yb_2O_3$ を用い、且つＢサイトの平均価数は表１に示すように設定した。なお、本実験例では、Ａサイトの平均価数は２とし、Ａ／Ｂ比は１とした。

上記の原料粉末を、脱水、乾燥した後、 $750^\circ\text{C}$ で３時間仮焼した後に解砕し、仮焼物の平均粒径（ $D_{50}$ ）を $0.8\mu\text{m}$ 以下およびＢＥＴ比表面積を $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上に調整した。本発明の圧電磁器および積層型圧電素子を作製するのに用いる仮焼粉末を得た。

先ず、圧電磁器のみの密度を評価するために、上記仮焼粉末を用いて直径１０mm厚み１mmの成形体を作製し、 $1000^\circ\text{C}$ で焼成した。（成形体を作製するにあたって用いたスラリーは、以下のアクチュエータの作製に用いたものと同様

の組成とした。) この圧電磁器の密度及び結晶粒径を測定した。相対密度 95% より低いものを低密度として不良とした。磁器の粒径は、断面研磨した試料について電子顕微鏡を用いて求めた。

さらに、上記の仮焼粉末と、アクリル樹脂バインダと、可塑剤（ジブチルフタレート：DBP）とを混合してスラリーを作製し、スリップキャスト法により、厚みが  $150\text{ }\mu\text{m}$  のセラミックグリーンシートを作製した。このグリーンシートの片面に Ag-Pd を主成分とし、表 1 に示す Ag/Pd 比を有する導体ペーストを、スクリーン印刷法により  $5\text{ }\mu\text{m}$  の厚みに印刷し、導体パターンを乾燥させた後、導体パターンが形成された複数のグリーンシートを 200 枚積層し、この積層体の上端部及び下端部の両方に、導電性ペーストが塗布されていないグリーンシートを 10 枚積層した。

次に、この積層体を  $100^{\circ}\text{C}$  で加熱を行いながら加圧を行い、積層体を一体化し、 $12\text{ mm}\times 12\text{ mm}$  の大きさに切断した後、 $800^{\circ}\text{C}$  で 10 時間の脱バインダを行い、 $950\sim 1000^{\circ}\text{C}$  で 2 時間本焼成を行ないアクチュエータ本体となる積層焼結体を得た。

上記の積層焼結体の 2 つの側面において、内部電極端部を含む圧電磁器の端部に、該 2 側面において互い違いになるように、外部電極板（正極板及び負極板）を形成した。この後、正極板、負極板にリード線を接続し、外周面にデIPPING により、シリコンゴムを被覆した後、 $3\text{ kV/mm}$  の分極電圧を印加して分極処理し、積層型圧電素子を得た。

上記で得られた積層型圧電素子について、実効的な圧電歪定数、キュリー温度、高温耐久性試験の評価を行った。

実効的な圧電歪定数の評価は、防震台上に固定した試料に対し、積層方向に  $150\text{ kgf}$  の予荷重を加えた状態で、 $0\sim 200\text{ V}$  の電圧を印加し、その時の試料の全長の変化量を測定し、この変化量を積層数および印加電圧で除することにより算出した。

キュリー温度は、圧電磁器の静電容量の温度特性を測定して求めた。

高温耐久性試験は、恒温槽を用いて、 $150\text{ kgf}$  の荷重を印加した状態で、



温度 150℃、周波数 50Hz の条件にて 10<sup>9</sup> 回までの繰り返し駆動を評価した。

尚、比較のため、B サイトの平均価数を本発明外の範囲とした試料 (No. 1, 7) についても同様の評価を行った。

— 表 1 —

試料 No.	B サイト 平均価 数	M2量 (モル)	M3量 (モル)	Ti/ (Zr+Ti) 比	Ag/Pd	実効的 圧電歪定 数 $d_{33}$	キュリ ー温度	高温耐久 試験**
		b	c	X		pm/V	℃	10 <sup>9</sup> サイ クル
*1	3.994	0.010	0.0020	0.475	95/5	690	335	○
2	4.002	0.010	0.0060	0.485	95/5	860	331	○
3	4.004	0.010	0.0070	0.485	95/5	865	330	◎
4	4.005	0.010	0.0075	0.480	95/5	930	328	◎
5	4.006	0.010	0.0080	0.485	95/5	868	328	◎
6	4.008	0.010	0.0090	0.490	95/5	870	325	○
*7	4.014	0.010	0.0120	0.495	95/5	630	320	○
8	4.002	0.010	0.0060	0.485	90/10	889	331	○
9	4.004	0.010	0.0070	0.485	90/10	894	331	◎
10	4.005	0.010	0.0075	0.480	90/10	961	329	◎
11	4.006	0.010	0.0080	0.485	90/10	897	328	◎
12	4.008	0.010	0.0090	0.490	90/10	899	326	○
13	4.002	0.010	0.0060	0.485	85/15	908	331	○
14	4.004	0.010	0.0070	0.485	85/15	913	330	◎
15	4.005	0.010	0.0075	0.480	85/15	982	328	◎
16	4.006	0.010	0.0080	0.485	85/15	916	329	◎
17	4.008	0.010	0.0090	0.490	85/15	918	326	○

\* 印は本発明の範囲外の試料を示す。

\*\* ◎は10<sup>9</sup>サイクル後の変位量の低下率が10%以下

表 1 の結果から、本発明の積層型圧電素子である試料 No. 2 ~ 6、8 ~ 17 では、磁器の相対密度がいずれも 95% 以上であり、平均結晶粒径はいずれも 1 ~ 6 μm であった。また、これらの試料では、キュリー温度が 325℃ 以上、実

効的な圧電歪定数が  $860 \text{ pm/V}$  以上、高温耐久性試験では  $10^9$  サイクルの作動試験において不良が無かった。

特に、圧電体の平均結晶粒径を  $2 \mu\text{m}$  とした試料 No. 3～5、9～11、14～16 では、キュリー温度が  $328^\circ\text{C}$  以上、実効的な圧電歪定数が  $865 \text{ pm/V}$  以上、高温耐久性試験では  $10^9$  サイクルにおいても変位量の低下率が  $10\%$  以下であった。

一方、本発明外の試料 No. 1、7 では、実効的な圧電歪定数が低く、高温耐久試験において変位量の低下率が  $10\%$  より大きかった。

#### (実験例 2)

まず、原料粉末として、実験例 1 の試料 No. 3 と同じ組成の仮焼粉末を用いた。

この仮焼粉末を、有機バインダ（ポリビニルブチラール）と、可塑剤（DBP）とを混合したスラリーを作製し、スリップキャスト法により厚み  $100 \mu\text{m}$  のセラミックグリーンシートを作製した。このセラミックグリーンシートを所望の大きさに切断して、その片面に導体ペーストを、スクリーン印刷法により  $5 \mu\text{m}$  の厚みに、かつ電極パターンの有効面積が切断後のセラミックグリーンシートの  $90\%$  となるように印刷した。

尚、導体ペーストは  $\text{Ag/Pd} = 95/5$ （質量％）の混合粉末に、有機バインダ（エチルセルロース）及び可塑剤を加えて調製し、一部の試料については、上記グリーンシートの形成に用いた圧電磁器用の原料粉末を基材として  $3$  重量％混合した。

次に、この導体パターンを乾燥させた後、導体パターンが形成された複数のグリーンシートを  $200$  枚積層し、この積層体の上端及び下端の両端部に、導電性ペーストが塗布されていないグリーンシートを  $10$  枚積層した。

次に、この積層体を  $100^\circ\text{C}$  で加熱を行いながら加圧を行い、実験例 1 と全く同様にして、アクチュエータ本体となる積層焼結体を得、外部電極板及びリード線を接続し、且つ外周面にデIPPINGによりシリコーンゴムを被覆して積層型圧電素子を得た。尚、作製した積層型圧電素子の圧電体層の厚みは、平均で  $80$

$\mu\text{m}$ 、内部電極層の厚みは平均で  $2.5\mu\text{m}$  であった。全体厚みを  $25\text{mm}$  とした。

この圧電素子を、湿度  $50\% \text{RH}$  にて表 2 に示す電界処理を行い、その後に、 $3\text{kV/mm}$  の分極電圧を印加して分極処理した。但し、試料 No. 1 については、電界処理を行わなかった。尚、電界処理を行った試料では、電子顕微鏡観察により、内部電極層の一部が圧電体層の凹部に食い込んでいた。

上記のようにして作製された各積層型圧電素子について、電界印加時の静電容量の変化、及び変位量を、以下の方法で評価し、結果を表 2 に示した。尚、各試験に供した試料数は、それぞれ  $50$  個とした。

静電容量の変化率は、インピーダンスアナライザを用いて、周波数  $1\text{kHz}$ 、 $1\text{V}$  の条件にて、測定した。

また、変位量は、直流電圧  $200\text{V}$  を  $60$  秒印加して測定した。

さらに、各圧電素子を、鉛直方向に切断し、切断面を顕微鏡観察（倍率  $200$  倍）し、内部電極層と圧電体層との間での部分的な隙間（口開き部）の有無を判定し、結果を表 2 に示した。（電界処理を行った試料ではいずれも  $1\mu\text{m}$  以下の隙間が認められた。）

－表 2－

試料 No.	導体ペ ースト中 の共材	電界 処理 有無	電界の種 類	電圧	時間	隙間	静電容 量変化 率	変位量
				V	sec		%	$\mu\text{m}$
* 1	あり	なし	—	—	—	なし	0	25
2	あり	あり	直 流	100	100	あり	90	40
3	あり	あり	直 流	50	100	あり	97	40
4	あり	あり	直 流	150	100	あり	82	37
5	あり	あり	直 流	100	300	あり	88	39
6	あり	あり	交 流**	100	100	あり	82	30
7	あり	あり	パルス***	100	100	あり	80	30
8	あり	あり	直 流	200	100	あり	75	35
9	なし	あり	直 流	100	100	あり	90	37

\* 印は本発明の範囲外

\* \* 周波数 1Hz

\* \* \* デューティ 0.5 秒 / 0.5 秒

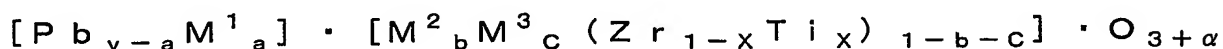
表 2 の結果から、電界処理をしないで分極処理を行った試料 No. 1 では変位量が  $25 \mu\text{m}$  であった。これに対して、所定の電界処理を行った後に、分極処理を行った試料 No. 2 ～ 9 では、変位量が  $30 \mu\text{m}$  以上であった。特に、 $50 \sim 150 \text{ V}$  の直流電圧の印加により電界処理を行った試料 No. 2 ～ 5、8、9 では、変位量が  $35 \mu\text{m}$  以上であった。

## 請求の範囲

1. AサイトにPbを含み、且つBサイトにZrおよびTiを含む $ABO_3$ 型組成を有するペロブスカイト型複合酸化物からなる圧電磁器において、

該磁器中に存在している前記ペロブスカイト型複合酸化物のBサイト構成元素種の合計量を1モルとしたとき、該Bサイト構成元素種の平均価数が4.002～4.009の範囲にあることを特徴とする圧電磁器。

2. 前記圧電磁器は、前記ペロブスカイト型複合酸化物の構成元素種を、下記式；



式中、 $M^1$ は、Ca、Sr、Ba、Nd及びLiからなる群より選択された少なくとも1種のAサイト構成元素種であり、

$M^2$ は、Y、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選択された少なくとも1種のBサイト構成元素種であり、

$M^3$ は、W、NbおよびSbからなる群より選択された少なくとも1種のBサイト構成元素種であり、

a、b、c、x、y及び $\alpha$ は、下記条件：

$$0.98 \leq y \leq 1.01$$

$$0.01 \leq a \leq 0.1$$

$$0.005 \leq b \leq 0.025$$

$$0.005 \leq c \leq 0.015$$

$$0.45 \leq x \leq 0.55$$

$$-0.03 \leq \alpha \leq 0.02$$

で表されるモル比を満足するように含有している請求の範囲1に記載の圧電磁器。

3. 圧電磁器の平均結晶粒径が1～6 $\mu$ mである請求の範囲1に記載の圧電磁器。

4. ペロブスカイト型複合酸化物のAサイト用原料化合物とBサイト用原料化合物とからなり、Aサイト用原料化合物として、少なくともPb酸化物を含み、Bサイト用原料化合物として、少なくともZr酸化物とTi酸化物とを含み、且

つBサイト構成元素種の合計量を1モルとして計算したときの該Bサイト元素種の平均価数が4.002~4.009となる割合でBサイト用原料化合物を含むペロブスカイト型複合酸化物用原料粉末を調製する工程；

前記混合粉末を900℃以下で仮焼する工程；

前記仮焼工程で得られた仮焼物に、有機バインダを加えて成形用スラリーを調製し、該スラリーを用いて所定形状の成形体を作製する工程；

及び

前記成形体を焼成する工程；

からなることを特徴とする圧電磁器の製法。

5. 前記ペロブスカイト型複合酸化物用原料粉末は、平均粒径 $D_{50}$ が0.8  $\mu\text{m}$ 以下の微粉に調整されている請求の範囲4に記載の圧電磁器の製法。

6. 前記仮焼物の平均粒径 $D_{50}$ が0.8  $\mu\text{m}$ 以下である請求の範囲5に記載の圧電磁器の製法。

7. 前記Pb酸化物として、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ を用いる請求の範囲4に記載の圧電磁器の製法。

8. 前記焼成を950~1000℃で行う請求の範囲4に記載の圧電磁器の製法。

9. 複数の圧電体層と複数の内部電極層とが交互に積層された積層型圧電素子において、該圧電体層が請求の範囲1の圧電磁器により構成されており且つ分極処理されていることを特徴とする積層型圧電素子。

10. 分極処理に先立って、前記圧電体層は、無負荷状態で電界処理されている請求の範囲9に記載の積層型圧電素子。

11. 前記電界処理は、20乃至200Vの直流電圧、交流電圧、もしくはパルス電圧の印加により行われる請求の範囲10に記載の積層型圧電素子。

12. 圧電体層と内部電極層との界面には、部分的に隙間が形成されている請求項10に記載の積層型圧電素子。

1/2

図 1

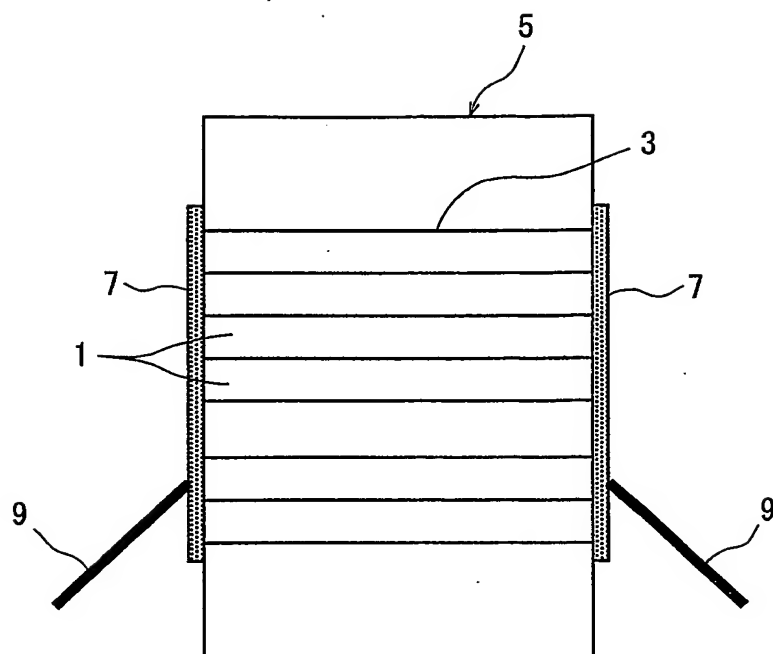
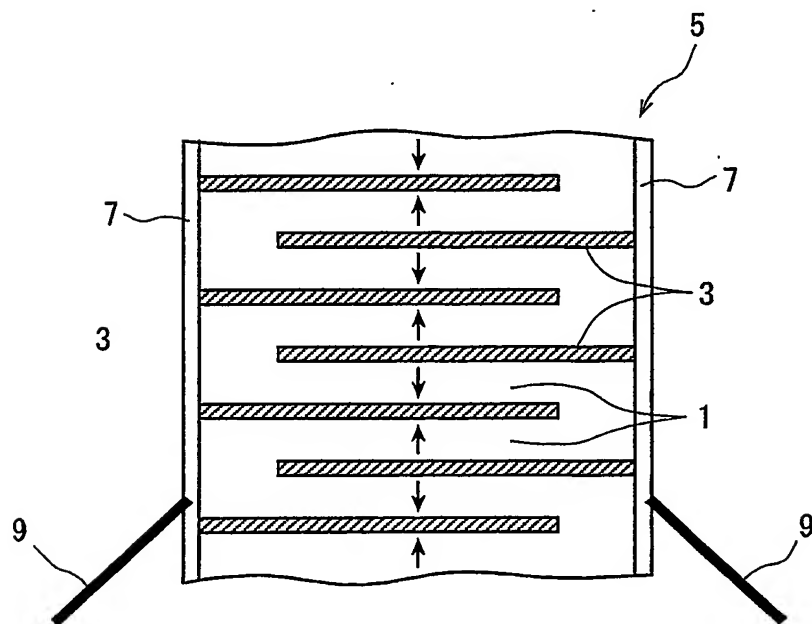


図 2



2/2

図 3

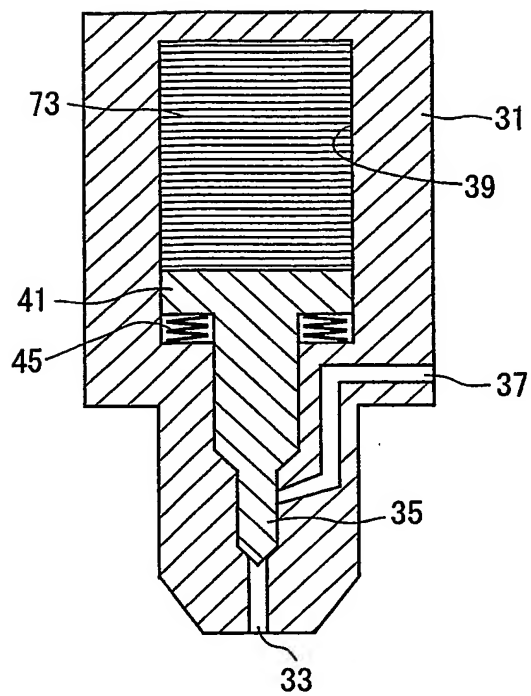
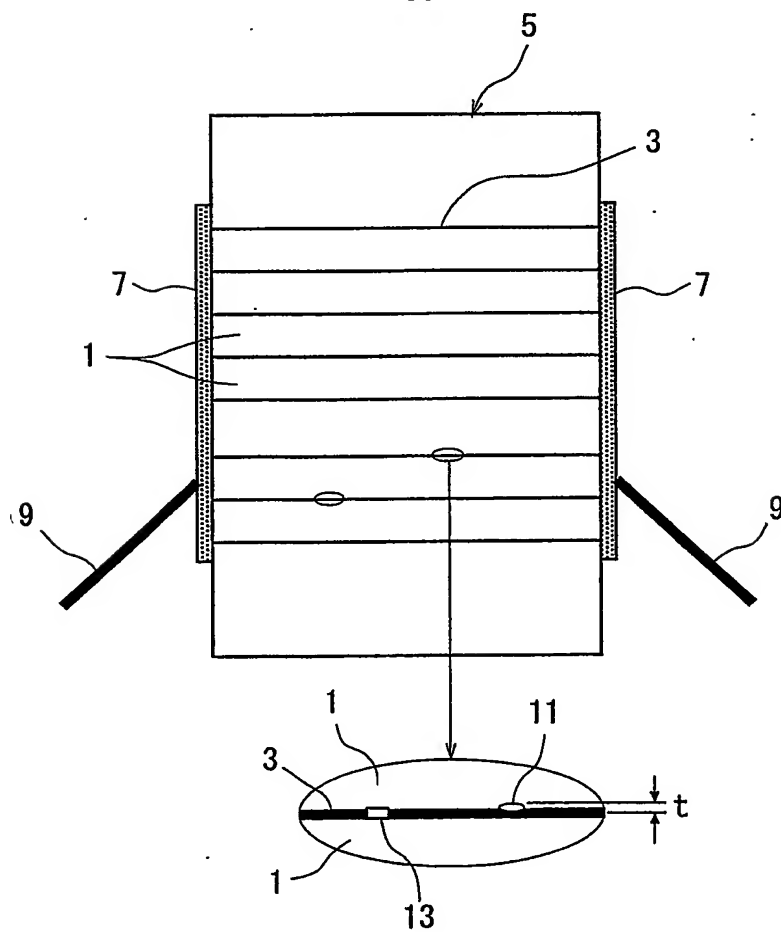


図 4





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017660

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/493, H01L41/187, H01L41/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/42-35/50, H01L41/187, H01L41/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA, REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-201174 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 15 July, 2003 (15.07.03), Claims; examples (Family: none)	1, 4, 8, 9 3, 5-7
X Y	JP 2002-299710 A (Kyocera Corp.), 11 October, 2002 (11.10.02), Claims; Par. No. [0034]; examples (Family: none)	1, 2, 4, 6, 8, 9 3, 5, 7
X Y	JP 2002-293625 A (Kyocera Corp.), 09 October, 2002 (09.10.02), Claims; examples (Family: none)	1, 2, 4, 8, 9 3, 5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 February, 2005 (16.02.05)

Date of mailing of the international search report  
08 March, 2005 (08.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017660

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-111895 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 08 April, 2004 (08.04.04), Full text & EP 1387417 A2 & US 2004129919 A1 & CN 1474467 A	1, 3-9
X Y	JP 2003-55045 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 26 February, 2003 (26.02.03), Claims; examples (Family: none)	1, 4, 7-9 7
Y	JP 9-278535 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 October, 1997 (28.10.97), Full text (Family: none)	5, 6
Y	JP 2001-316179 A (TDK Corp.), 13 November, 2001 (13.11.01), Full text (Family: none)	3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B35/493, H01L41/187, H01L41/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B35/42-35/50, H01L41/187, H01L41/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 2003-201174 A (株式会社村田製作所) 2003. 07. 15, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 4, 8, 9 3, 5-7
X Y	J P 2002-299710 A (京セラ株式会社) 2002. 10. 11, 特許請求の範囲、第【0034】段落、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6, 8, 9 3, 5, 7
X Y	J P 2002-293625 A (京セラ株式会社) 2002. 10. 09, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 8, 9 3, 5-7

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 02. 2005

国際調査報告の発送日

08. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

武重 竜男

4 T

9728

電話番号 03-3581-1101 内線 3463

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP 2004-111895 A (株式会社村田製作所) 200 4. 04. 08, 全文 &EP 1387417 A2 &US 200412991.9 A1 &CN 1474467 A	1, 3-9
X Y	JP 2003-55045 A (株式会社村田製作所) 200 3. 02. 26, 特許請求、実施例 (ファミリーなし)	1, 4, 7-9 7
Y	JP 9-278535 A (松下電器産業株式会社) 1997. 10. 28, 全文 (ファミリーなし)	5, 6
Y	JP 2001-316179 A (ティーディーケイ株式会社) 2001. 11. 13, 全文 (ファミリーなし)	3